ÜBER DAS MESITYLEN

UND

EINIGE DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ADOLPH GEIBEL

AUS PESTH.

LEIPZIG.

DRUCK VON F. A. BROCKHAUS.

1868.

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig in Göttingen. Die bereitwillige Unterstützung und die vielfache Anregung, die mir dabei zutheil wurde, verpflichtet mich, Herrn Professor Fittig bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0129

Stellung des Mesitylens zu den ihm isomeren Kohlenwasserstoffen C^9H^{12}.

Wie bekannt, wurde das Mesitylen zuerst von Robert Kane [1]) durch Destillation des Acetons mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Der Entdecker gab der Reaction, die er bei diesem Uebergange annahm, durch folgende Formel Ausdruck:

$$C^6H^6O^2 - 2HO = C^6H^4.$$

Bald zeigten indessen Cahours [2]) und später Gmelin [3]) und Hofmann [4]), dass diese Formel die physikalischen wie chemischen Eigenschaften des Mesitylens nicht genügend erklären liesse. Es wurde deshalb zuerst die Formel $C^{12}H^8$ und später die Formel C^9H^{12} (neuere Aequivalente) vorgeschlagen, und die letztere auch beibehalten, da sie einzig die Erklärung der physikalischen Eigenschaften (Dampfdichte, Siedepunkt) und der Derivate des Mesitylens ermöglicht. Mit dieser Formel aber trat dasselbe in die Reihe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6} ein, doch wurde ihm sein Platz unter den aromatischen Substanzen noch bis vor Kurzem streitig gemacht. Das Verhalten des Mesitylens bei der Oxydation mittels Chromsäure (Fittig [5]))

1) Journal für praktische Chemie 15, p. 129.
2) Ann. Chem. Pharm. LXIV, 396.
3) Sein Handbuch IV, 794.
4) Ann. Chem. Pharm. LXXI, 121.
5) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 142.

hat besonders dazu beigetragen, seine Zugehörigkeit zu den aromatischen Substanzen als höchst zweifelhaft hinzustellen.[1]) Das Mesitylen geht nämlich bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure endlich in die Essigsäure über, vielleicht nach der Formel:

$$C^9H^{12} + 2H^2O + 8O = 4(C^2H^4O^2) + CO^2.$$

Aber damals schon bemerkte Fittig, dass bei dem Unterbrechen der Einwirkung sich, in wenn auch äusserst geringer Menge, eine Säure zu bilden scheine, deren Barytsalz sich später als identisch erwiesen hat mit dem von Fittig und v. Furtenbach[2]) dargestellten trimesinsauern Baryum. Diese nahe Beziehung zu der Essigsäure, wahrscheinlicher noch gemacht durch die Bildung des Mesitylens aus Aceton hat denn auch Butlerow[3]) zu dem Ausspruch geführt: „Mit ziemlicher Sicherheit kann z. B. angenommen werden, dass in dem dem Cumol isomeren Mesitylen ..... die Gruppe des Benzols C^6 nicht enthalten ist, sondern dass hier vielmehr die neun Kohlenstoffatome in Form von drei gleichen Gruppen C^3 enthalten sind."

Dieser Beweis gegen die Stellung des Mesitylens in der aromatischen Reihe ist nun seit kurzem ein hinfälliger geworden. Ein im Laboratorium zu Göttingen mit der Untersuchung eines unzweifelhaft zu den aromatischen gehörenden Kohlenwasserstoffs beschäftigter Chemiker, der die Resultate seiner Arbeiten in nächster Zeit veröffentlichen wird, hat gefunden, dass sein Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln ebenfalls etwas Essigsäure ergibt. Diese Bildungsweise wäre somit von nun an kein Kriterium gegen die aromatische Natur eines Kohlenwasserstoffs.

Einen wirklichen Beweis aber dafür, dass das Mesitylen

1) Kekulé, Org. Chem., II, 540. Annal. Chem. Pharm. CXXXVII, 131, Anmerk.; Butlerow, Org. Chem. 450.

2) v. Furtenbach's Dissert., 11.

3) A. a. O. 179.

seinen Platz unter den aromatischen Substanzen mit vollem Recht einnehme, haben Fittig und v. Furtenbach[1]) dadurch gegeben, dass sie aus der durch Oxydation der Mesitylensäure erhaltenen Trimesinsäure ($C^9H^6O^6$) beim Destilliren derselben mit überschüssigem Aetzkalk Benzol erhielten. Mit dieser Entdeckung war dem Mesitylen seine Zugehörigkeit zu den aromatischen Substanzen gesichert.

Es entsteht nun weiter die Frage: Wie hat man sich die Constitution des Mesitylens zu denken?

Um der Lösung derselben näher zu kommen, vergleichen wir vorerst das Mesitylen mit den ihm isomeren Kohlenwasserstoffen C^9H^{12} als solchen.

Wie man weiss, wird das Mesitylen am vortheilhaftesten bereitet aus dem Aceton. Nun hat Fittig[2]) nachgewiesen, dass unter den Producten der Einwirkung von gebranntem Kalk auf Aceton das Phoron erhalten wird, nach folgender Gleichung:

$$3(C^3H^6O) - 2H^2O = C^9H^{14}O,$$

ein Körper, der identisch ist mit dem von Gerhardt und Liès-Bodard[3]) durch Destillation des camphersauern Kalks erhaltenen. Diese beiden Chemiker stellten nun durch Destillation des Phorons mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff von der Formel C^9H^{12} dar, von dem es nur natürlich gewesen wäre, wenn er sich mit dem Mesitylen als identisch erwiesen hätte, da beide ihren Ursprung dem Aceton verdanken. Dieser aus dem Phoron erhaltene Kohlenwasserstoff ist jedoch vom Mesitylen vollständig verschieden; er besitzt die nämlichen Eigenschaften wie das Cumol aus Cuminsäure (Siedepunkt 152—153°), das zuerst von Gerhardt und Cahours[4]) dargestellt wurde. Ebenso abweichend verhält sich das Mesitylen von den

1) A. a. O. 18.
2) Ann. Chem. Pharm. CX, 32; CXII, 311.
3) Ann. Chem. Pharm. LXXII, 293.
4) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII, 88.

andern bekannten Kohlenwasserstoffen der Formel C^9H^{12}, als da sind:

C^9H^{12} = Pseudocumol (Cumol aus Steinkohlentheeröl von Beilstein und Kögler[1]) (Methylxylol von Fittig und Ernst[2]) Sdp. 166°.

C^9H^{12} = Aethyltoluol (Fittig u. Glinzer[3]) Sdp. 159°.

C^9H^{12} = Propylbenzol (Fittig und Schaeffer[4]) Sdp. 157—157_5°.

Das Ergebniss dieser Vergleiche ist also ein rein negatives.

Besser werden wir unser Ziel erreichen durch Vergleichung der Oxydationsproducte dieser Kohlenwasserstoffe.

Beginnen wir mit dem von Fittig und Schaeffer[5]) aus Brompropyl und Brombenzol dargestellten Kohlenwasserstoff, dem Propylbenzol, so sehen wir, wie zu erwarten war, dass dasselbe unter dem Einflusse oxydirender Substanzen in Benzoësäure übergeht. Derselbe Process findet bei der Oxydation des Cumols aus Cuminsäure statt, das bislang für Propylbenzol gehalten wurde, und sich nun als Pseudopropylbenzol ergeben hat. Fittig's und Glinzer's Aethyltoluol oxydirt sich, wie diese beiden Chemiker gezeigt haben, zu Terephtalsäure. Das Pseudocumol des Steinkohlentheeröls hat allerdings bisjetzt nur zu der einbasischen Xylyl- und der zweibasischen Insolinsäure (Beilstein und Hirzel[6]) geführt. Es ist aber jedenfalls zu erwarten, dass sich durch weitere Oxydation eine dreibasische Säure ebenfalls wird darstellen lassen.

Bei dem Mesitylen nun kennt man alle drei theoretisch möglichen Säuren, die einbasische Mesitylen-, die zweibasische Mesidin- und die dreibasische Trimesinsäure. Wir können alle diese durch Oxydation der verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren durch folgende Formeln charakterisiren:

1) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 317.
2) Zeitschrift f. Chem. 1865, 572.
3) Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 49; CXXXVI, 312.
4) Schäffer's Dissertation. 5) Daselbst p. 18.
6) Zeitschrift f. Chem. 1866, 503.

Kohlenwasserstoffe	Säuren: einbasische	zweibasische	dreibasische
Propylbenzol $C^6H^5(C^3H^7)$	$C^6H^5(COOH)$ Benzoësäure	—	—
Cumol aus Cuminsäure $C^6H^5(CH[CH^3]^2)$;	$C^6H^5(COOH)$ Benzoësäure	—	—
Aethyltoluol $C^6H^4(CH^3)(C^2H^5)$	$C^6H^4(CH^3)(COOH)$ unbekannt	$C^6H^4(COOH)^2$ Terephtalsäure	—
Pseudocumol $C^6H^3(CH^3)^3$	$C^6H^3(CH^3)^2(COOH)$ Xylylsäure	$C^6H^3(CH^3)(COOH)^2$Insolinsäure	unbekannt
Mesitylen $C^6H^3(CH^3)^3$	$C^6H^3(CH^3)^2$ (COOH) Mesitylensäure	$C^6H^3(CH^3)(COOH)^2$Mesidinsäure	$C^6H^3(COOH)^3$ Trimesinsäure

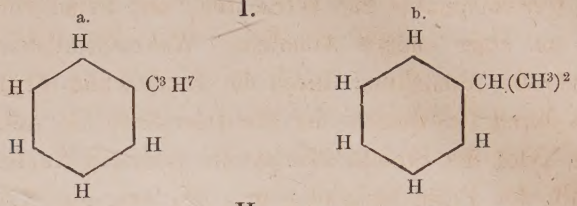
Das Mesitylen besitzt also jedenfalls drei Seitenketten, und man erkennt auf den ersten Blick, dass die vom Pseudocumol und vom Mesitylen sich herleitenden Säuren so, wie ihre Formeln hier wiedergegeben sind, je zwei und zwei identisch sein würden. Sie sind es aber keineswegs, wie eine auch nur oberflächliche Vergleichung ihrer Eigenschaften ergibt. Woher rührt nun dieser Unterschied? Er muss nothwendig in der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe seinen Grund haben. Die Isomerie des Propylbenzols und des Cumols aus Cuminsäure ruht ersichtlich in der Qualität der Seitenkette, die des Aethyltoluols, Pseudocumols und Mesitylens einerseits, und der beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe anderseits in der Qualität und Quantität der Seitenketten und die des Pseudocumols und Mesitylens weder in der Qualität noch Quantität, sondern sie muss in der relativen Stellung der Seitenketten zueinander ihren Grund haben.

Wenn ich von der von Kekulé[1]) gegebenen einfachsten und geistreichen Anschauungsweise der Molecularconstitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgehe, und mit ihm annehme, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzols oder die von ihnen eingenommenen Orte völlig

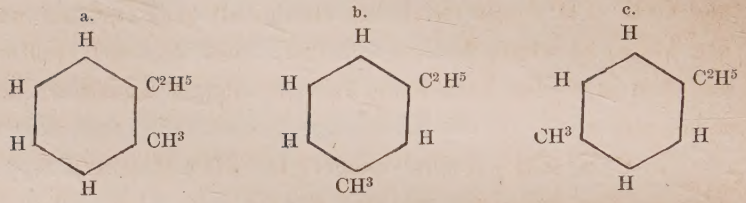
1) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 129 ff.

gleichwerthig sind, so wären, graphisch dargestellt, folgende Isomerien für Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C^9 H^{12}$ möglich:

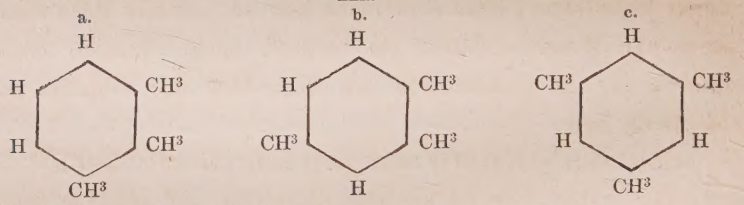
I.



II.



III.



oder in Formeln gebracht:

Ia = $C^6 H^5 (C^3 H^7)$; Ib = $C^6 H^5 (CH[CH^3]^2)$.

IIa = $C^6 H^4 (C^2 H^5) (CH^3)$; IIb = $C^6 H^3 (C^2 H^5) H (CH^3)$;
IIc = $C^6 H^2 (C^2 H^5) H^2 (CH^3)$.

IIIa = $C^6 H^3 (CH^3)^3$; IIIb = $C^6 H^2 (CH^3) H (CH^3)^2$;
IIIc = $C^6 H (CH^3) H (CH^3) H (CH^3)$.

Wir haben hier nur die drei letzten Formeln zu betrachten.

Wir kennen bisjetzt nur zwei trimethylirte Benzole, das Pseudocumol und das Mesitylen, und für diese beiden können wir nun unter den Formeln IIIa, IIIb, IIIc wählen. Eine welche jedem der beiden Kohlenwasserstoffe in Wirklichkeit zuzuschreiben ist, — dies endgültig zu entscheiden, liegt weder in meiner Absicht, noch in meinem Vermögen. Es ist bisher allgemein das als wahrscheinlich angenommen worden, dass dem

Pseudocumol die Formel IIIa, dem Mesitylen die Formel IIIc zukommt. Alle aufgefundenen Thatsachen lassen sich von diesem Gesichtspunkte aus betrachten, und keine einzige zwingt uns zu einer andern Annahme. Wahrscheinlichkeit aber gewinnt die Aufstellung durch die Entdeckung Fittig's[1]), dass man durch Destillation der Mesitylensäure mit Aetzkalk einen dem Xylol des Steinkohlentheeröls isomeren Kohlenwasserstoff erhält, den Fittig Isoxylol nennt. Da nun dem Xylol die Formel $C^6H^4(CH^3)^2$ mit ziemlicher Gewissheit zugeschrieben werden kann, so würde hieraus erhellen, dass das sich indirect aus dem Mesitylen herleitende Isoxylol anders constituirt sein muss, also so:

$$C^6H^3(CH^3)\,H\,(CH^3) \text{ oder } C^6H^2(CH^3)\,H^2\,(CH^3)$$

kurz — dass jedenfalls die zwei Methylatome nicht nebeneinander befindliche Plätze einnehmen können, sondern dass wenigstens ein Wasserstoffatom sie trennen muss. Infolge dessen blieben für die Constitution des Mesitylens nur folgende zwei Möglichkeiten:

$$C^6H^2(CH^3)^2\,H\,(CH^3) \text{ oder } C^6H\,(CH^3)\,H\,(CH^3)\,H\,(CH^3).$$

Die erstere Formel hat aber deswegen viel weniger Wahrscheinlichkeit für sich, weil bei der Bildungsweise des Mesitylens aus Aceton die drei (C^3H^4) -atome jedenfalls sich gleichzeitig und unter den nämlichen Umständen zu dem Benzolderivat umgestalten, und deshalb kein Grund vorhanden ist, zwei Methylatome sich in einem andern nähern Verhältniss zueinander zu denken als das dritte und eins der zwei ersten.

Ich gehe deshalb mit voller Ueberzeugung von der Annahme der vollkommen symmetrischen Gruppirung der Wasserstoff- und Methylatome im Mesitylen aus, und als graphische Constitutionsformel für diesen Kohlenwasserstoff wäre somit die Formel IIIc anzusehen.

---

1) Zeitschrift f. Ch. 1867, 526.

Darstellung der Mesitylensäure.

Ich habe bei meinen Versuchen, um Zeit zu ersparen, nicht selbst das Mesitylen aus Aceton dargestellt, sondern dasselbe aus der chemischen Fabrik des Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen. Ich erhielt von erwähnter Firma 100 Grm. für den Preis von 8 Thalern, ein Preis, der jedenfalls sehr niedrig ist. Denn man muss schon die äusserste Vorsicht bei der Behandlung des Acetons mit Schwefelsäure anwenden, um aus 8 Pfund Aceton, die beiläufig gesagt, mit den Transportkosten auf kaum weniger denn auf 8 Thaler zu stehen kommen, eine gleiche Quantität reinen Mesitylens zu erhalten. Wenn man dabei bedenkt, dass man, die fractionirte Destillation mit inbegriffen, wenigstens 4—6 Tage gebraucht, um zu einer reinen Substanz zu gelangen, dass die bei der Bereitung zu verwendenden grossen Retorten sehr leicht springen und untauglich werden, dass die Kosten für Schwefelsäure und Feuerung auch in Anschlag zu bringen sind, dass endlich die Bereitung selbst eine schmuzige und unangenehme Arbeit ist, so wird man zugeben müssen, dass der directe Bezug des Mesitylen aus den Fabriken der im Laboratorium vorzunehmenden Bereitungsweise bei weitem vorzuziehen ist.

Das Mesitylen wurde in einer mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler verbundenen Kochflasche auf dieselbe Weise oxydirt, wie sie schon Fittig [1]) beschrieben hat; nur wurde

1) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 144.

die Mischung von concentrirter Salpetersäure und Wasser in dem Volumverhältniss von 1 : 3 angewandt, und die Einwirkung 3mal 10 Stunden fortgesetzt. Die erhaltene Säure wurde nun mit den Wasserdämpfen überdestillirt, um sie zum grössten Theil von den gleichzeitig entstandenen Nebenproducten: Mesidinsäure und Nitromesitylensäure, zu trennen. Anfänglich ging natürlich auch das unzersetzte Mesitylen sowie etwas Nitromesitylen über, welche bei der Filtration auf dem vorher benetzten Filter als ölige Flüssigkeit zurückblieben. Die Destillate wurden hierauf mit Na^2CO^3 übersättigt und stark eingeengt. Auf Zusatz von Salzsäure fiel die Mesitylensäure etwas gelblich gefärbt aus. Sie wurde abfiltrirt, und, um sie von der in geringer Menge bei der Destillation mit übergerissenen Nitromesitylensäure zu trennen, der reducirenden Einwirkung von Zinn und Salzsäure eine Zeit lang ausgesetzt. Hierbei verwandelt sich die Nitromesitylensäure in Amidomesitylensäure, die als leicht löslich von der in Säuren unlöslichen Mesitylensäure bequem getrennt werden kann.

Verhalten der Mesitylensäure gegen rauchende Salpetersäure.

Die vollständig trockene Mesitylensäure wurde in einem trockenen, stets gut abgekühlten Kolben mit rauchender Salpetersäure übergossen. Unter Entwickelung rother Dämpfe fand starke Erwärmung statt. Nach einer Digestion von fünf Minuten wurde das Ganze in Wasser gegossen, wobei sich eine ganz weisse Säure abschied. Durch Kochen der filtrirten, ausgewaschenen und abgepressten Säure mit Ba CO^3 bis zur Neutralisation, wurde die Lösung des Barytsalzes erhalten, und diese bis auf ein kleines Volum eingedampft. Die von der ersten Krystallisation abgegossene Mutterlauge wurde wieder weiter eingeengt. Die jetzt sich ausscheidenden Krystalle besassen jedoch ein von den ersten vollständig verschiedenes Aussehen; und, wie meine spätere Untersuchung ergibt, waren die beiden aus den Salzen isolirten Säuren ebenfalls nicht identisch.

Ich will, um die beiden Säuren auch in der Bezeichnungsweise zu trennen, die der ersten Krystallisation zu Grunde liegende Säure Isonitromesitylensäure nennen, während ich die zweiten Krystalle als das Barytsalz der Nitromesitylensäure ansehe. Die Gründe hierfür werde ich am Schlusse meiner Abhandlung anführen. Vorderhand soll bei dieser Bezeichnungsweise nur der praktische Zweck einer äusserlichen Unterscheidung verfolgt sein.

Isonitromesitylensäure.

$C^9H^9(NO^2)O^2$.

Man fällt diese Säure aus der Lösung der ersten gleichförmigen Krystallisationen des auf eben beschriebene Weise erhaltenen Barytsalzes durch Salzsäure. Sie scheidet sich aus der warmen Lösung sehr langsam ab, und ist auch in kaltem Wasser und sehr verdünnten Säuren ziemlich löslich. Ja, sie krystallisirt bei sehr langsamer Abkühlung ihrer warmen Lösung in deutlich zu erkennenden sternförmig gruppirten feinen weissen Nadeln aus.

In Alkohol ist sie ebenfalls sehr leicht löslich, und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in schön ausgebildeten, kaum gelblich gefärbten, compacten Krystallen aus. Der Schmelzpunkt[1]) der Säure liegt bei 179°. Sie wurde einer Elementaranalyse unterworfen.

0.2137 Grm. Substanz gaben 0.4330 Grm. CO^2 = 0.1181 Grm. C und 0.0910 Grm. H^2O = 0.0101 Grm. H.

	berechnet		gefunden
C^9	108	55.38%	55.26%
H^9	9	4.62	4.72
N	14	7.18	—
O^4	64	32.82	—
	195	100.00	

Es ist folglich unzweifelhaft, dass dieser Säure die Formel $C^9H^9(NO^2)O^2$ zukommt. Leider gebrach es mir vollständig

1) Alle Temperaturbeobachtungen sind mit demselben Thermometer vorgenommen, welches Prof. Fittig zu seinen Untersuchungen zu gebrauchen pflegt. (Vergl. Ann. Chem. Pharm. CXLI, 160.)

an Material, um eine Stickstoffbestimmung zu unternehmen. Denn die Isonitromesitylensäure bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mesitylensäure nur in so untergeordneten Quantitäten, dass auf jeden Fall eine bedeutende Menge von Mesitylensäure in Arbeit genommen werden müsste, um Material genug zu einer erschöpfenden Untersuchung zu erhalten.

Isonitromesitylensaures Baryum.

$$Ba\,(C^9\,H^8\,(NO^2)\,O^2)^2 + 4\,H^2\,O.$$

Die Lösung dieses durch Kochen von Isonitromesitylensäure mit $Ba\,CO^3$ erhaltenen Salzes ist ziemlich stark gelb gefärbt. Beim Erkalten der gesättigten Lösung scheiden sich kleine, breite, gelbbraune Schuppen isolirt voneinander ab. Sie fühlen sich hart an und sind stark lichtbrechend. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde zur quantitativen Baryumbestimmung geschritten.

I. 0.3157 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren, bei einer Temperatur von 140—150° erhitzt, 0.0369 $H^2\,O$ und gaben 0.1247 $Ba\,SO^4$ = 0.0733 Ba.

II. 0.3682 Grm. des gleich behandelten Salzes verloren 0.0425 $H^2\,O$ und gaben 0.1453 $Ba\,SO^4$ = 0.08543 Ba.

			I. gefunden	II.
$2\,(C^9\,H^8\,(NO^2)\,O^2)$	388	64.99%	—	—
Ba	137	22.95	23.22%	23.20%
$4\,H^2\,O$	72	12.06	11.67	11.54
	597	100.00		

Das Salz krystallisirt also mit vier Wasser.

Isonitromesitylensaures Calcium.

$Ca\,(C^9\,H^8\,[NO^2]\,O^2)^2 + aq.$

Dieses Salz wurde erhalten durch Kochen von Isonitromesitylensäure mit gepulvertem Doppelspath. Die Lösung ist gelb gefärbt. Nach dem Einengen derselben krystallisirte das ziemlich schwer lösliche Salz in schön ausgebildeten Nadeln heraus.

Das Erhitzen des Salzes auf 150° führte zu keiner sichern Erkennung der Menge des Krystallwassers:

I. 0.2896 Grm. verloren 0.0552 Grm. H^2O.

II. 0.2593 Grm. verloren 0.0466 Grm. H^2O.

		berechnet		berechnet		gefunden	
						I.	II.
$2\,(C^9\,H^8\,[NO^2]\,O^2)$	388	72.39 %	$2\,(C^9\,H^8\,[NO^2]\,O^2)$	388	74.90 %	—	—
Ca	40	7.46	Ca	40	7.73	—	—
$6\,H^2O$	108	20.15	$5\,H^2O$	90	17.37	19.06 %	17.97 %
	536	100.00		518	100.00		

Die erhaltenen Resultate lassen also zwischen der Annahme von 6 oder 5 H^2O schwanken.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab folgendes Resultat:

0.2348 Grm. gaben 0.0292 Grm. CaO = 0.02086 Grm. Ca.

		berechnet	gefunden
$2\,(C^9\,H^8\,[NO^2]\,O^2)$	388	90.66 %	—
Ca	40	9.34	8.88 %
	428	100.00	

Leider musste ich, aus Mangel an Material, hiermit die Untersuchung dieser Säure aufgeben. Doch kann man, angesichts der wiedergegebenen Analysen, die Existenz dieser Säure $C^9\,H^9\,(NO^2)\,O^2$ wol als erwiesen ansehen.

Nitromesitylensäure.

$C^9 H^9 (NO^2) O^2$.

Diese Säure entsteht gleichzeitig mit der soeben beschriebenen Isonitromesitylensäure bei Behandeln der Mesitylensäure mit rauchender Salpetersäure. Und wie sich die erste in beinahe verschwindenden Mengen als Nebenproduct bildet, so erhält man im Gegentheile diese in grossen Quantitäten. Wie schon erwähnt, beruht die Trennungsmethode dieser beiden Säuren auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Barytsalze. Während das isonitromesitylensaure Baryum verhältnissmässig sehr schwer löslich ist, muss man die Lösung des nitromesitylensauern Baryums sehr bedeutend einengen, um beim Erkalten Krystalle zu erhalten. Die Nitromesitylensäure selbst wird durch Salzsäure aus ihren Salzen abgeschieden. Sie ist in Wasser kaum löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 217°. Aus Alkohol krystallisirt sie in grossen, derben, harten und wasserhellen Krystallen aus.

Aus Gründen, die bei dem weitern Verlaufe meiner Untersuchungen sich ergeben haben, wurde eine Elementaranalyse der Säure für überflüssig erachtet.

Nitromesitylensaures Baryum.

$Ba (C^9 H^8 [NO^2] O^2)^2 + 4 H^2 O$.

Dieses Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht und mit kaum gelber Farbe löslich. Es krystallisirt aus demselben in büschel- und sternförmig gruppirten $^1/_4$ — $^1/_2$ Zoll langen, atlasglänzenden Nadeln. Das trockene Salz färbt sich am Licht etwas dunkler.

0.4875 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren, bei 150° erhitzt, 0.0588 Grm. $H^2 O$ und gaben 0.1904 Grm. $BaSO^4$ = 0.1119 Grm. Ba.

	berechnet		gefunden
$2(C^9H^8[NO^2]O^2)$	388	64.99 %	—
Ba	137	22.95	22.95 %
$4H^2O$	72	12.06	12.06
	597	100.00	

Nitromesitylensaures Calcium.

Durch Kochen von Nitromesitylensäure mit Doppelspathpulver wurde eine gelbe Salzlösung erhalten. Während des Eindampfens derselben setzten sich weisse krystallinische Krusten an der Oberfläche ab. Beim Erkaltenlassen der Lösung schied sich jedoch nichts weiter aus. Das Salz ist folglich in heissem und kaltem Wasser in gleichem Masse löslich. Dieses Verhalten ist um so merkwürdiger, als Fittig[1]) dasselbe an dem Calciumsalz einer Nitromesitylensäure beobachtet hat, die er als Nebenproduct bei Darstellung der Mesitylensäure erhielt, und über die noch nähere Angaben von Fittig und Brückner[2]) vorliegen.

1) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 151.
2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 48.

Vergleich der Nitromesitylensäure mit der von Fittig dargestellten.

Die soeben erwähnte Uebereinstimmung der beiden Calciumsalze liess es, besonders da auch die Schmelzpunkte der beiden Säuren beinahe dieselben sind (nach Fittig schmilzt seine Nitromesitylensäure bei 218°), als möglich annehmen, dass beide identisch seien. Nur stand dieser Annahme der auffallende Unterschied zwischen dem von Fittig beschriebenen und dem von mir dargestellten Baryumsalz entgegen. Um den Grund dieses Unterschiedes aufzudecken, behandelte ich das durch Destillation von Nitromesitylen, Mesitylen und Mesitylensäure, und durch Abfiltriren und Abpressen von Salpetersäure befreite Säuregemisch (Nitromesitylensäure und Mesidinsäure) mit $BaCO^3$ in der Hitze bis zur Neutralisation. Aus der abfiltrirten, stark gelb gefärbten Lösung schieden sich bald dieselben grossen, voneinander isolirten, halbkugelförmigen orangegefärbten Warzen aus, wie sie Fittig[1]) beschreibt.

Nachdem sie von der Mutterlauge durch Abgiessen und Pressen befreit waren, wurden sie in Wasser gelöst, was ziemlich schwierig vor sich ging, und mit Salzsäure die Säure daraus gefällt, diese filtrirt, getrocknet und in Alkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten desselben über Schwefelsäure erhielt ich dieselben schön ausgebildeten, wasserhellen Krystalle wie bei der durch Nitrirung der Mesitylensäure dargestellten Nitromesitylensäure. Auch der Schmelzpunkt von 219° erwies sich als beinahe derselbe. Ich stellte nun wiederum aus der so gereinigten Säure das Baryumsalz dar, und dieses ist in allen seinen Eigenschaften und seinem Aussehen vollständig mit dem

1) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 150.

von mir dargestellten Baryumsalz identisch. Auch die Analyse führte zu demselben Resultat.

0.2036 Grm. lufttrockenes Salz verlor, bei einer Temperatur von 150° erhitzt, 0.0262 H^2O.

	berechnet		gefunden
$2(C^9H^8[NO^2]O^2)$	388	64.99 %	—
Ba	137	22.95	—
$4H^2O$	72	12.06	12.86 %
	597	100.00	

0.2225 Grm. wasserfreies Salz gab 0.0999 $BaSO^4$ = 0.05873 Ba.

	berechnet		gefunden
$2(C^9H^8[NO^2]O^2)$	388	73.91 %	—
Ba	137	26.09	26.39 %
	525	100.00	

Es ist somit als bewiesen anzusehen, dass die erste warzenförmige Krystallisation dieses Salzes eine Folge von Unreinheit der Substanz war, und dass die von Fittig und von mir dargestellten Nitromesitylensäuren vollständig identisch sind. Es unterblieb deshalb auch die Elementaranalyse.

Verhalten des Nitromesitylens gegen Chromsäure.

Durch die Güte des Herrn Professor Fittig war ich in den Stand gesetzt, ungefähr ein Gramm schön krystallisirten Nitromesitylens in Arbeit zu nehmen. In einer an einem umgekehrten Liebig'schen Kühler befestigten Kochflasche wurde in demselben Verhältniss, wie es Fittig stets bei seinen Oxydationsversuchen anzuwenden pflegt, (30 Grm. saures chromsaures Kali, und 45 Grm. concentrirte rohe Schwefelsäure, die vorher mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnt wird) das Nitromesitylen mit dem Kaliumbichromat und der verdünnten Schwefelsäure zusammengebracht. Da es sich jedoch herausgestellt hat, dass in Folge der physikalischen Eigenschaften des Nitromesitylens (es schmilzt schon bei 41° und ist mit den Wasserdämpfen ausserordentlich flüchtig) dasselbe der Oxydation hartnäckig widersteht, so fügte ich zu dem Gemisch noch ungefähr eine halbe Proberöhre voll reinen Benzols, höchst wahrscheinlich genug, um das Nitromesitylen in Lösung, und auf diese Weise mit der oxydirenden Substanz stets in Berührung zu erhalten. Der Zweck wurde auch erreicht — keine Spur von Nitromesitylen destillirte in die kältern Theile des Kühlers. Als ich jedoch nach ungefähr zehnstündigem Erhitzen den Versuch unterbrach und nach einer festen Säure suchte, konnte ich eine solche nirgends entdecken, und, leider ohne das Gemisch auf Essigsäure zu untersuchen, beendigte ich mit diesem negativen Resultat meine Untersuchungen über das Verhalten des Nitromesitylens gegen Chromsäure.

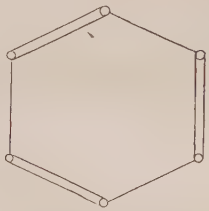
Schlussfolgerungen.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen hatten zum Zwecke, nachzuweisen, ob die bei der Oxydation des Mesitylens mittels verdünnter Salpetersäure als Nebenproduct erhaltene Nitromesitylensäure identisch sei mit einer durch Nitrirung der Mesitylensäure darzustellenden Nitromesitylensäure. Obwol nämlich die bisherigen Untersuchungen über das Mesitylen, man kann wohl sagen, zur Evidenz erwiesen haben, dass diese Substanz zu den aromatischen zu rechnen sei, und obwol es als das Wahrscheinlichste angenommen worden ist, dass die Gruppirung der Methyl- und Wasserstoffatome um den Kohlenstoffkern eine symmetrische sei, so war es doch wünschenswerth, über die Constitution des Mesitylens zu einer der Gewissheit nahe kommenden Einsicht zu gelangen. Und dies kann nur durch die Anhäufung immer neuer Thatsachen erzielt werden, welche geeignet sind, uns zu correctern und begründetern Gesichtspunkten zu führen und die Lücken auszufüllen in dem Bilde, das uns bisjetzt vom Mesitylen vorschwebte.

Das Verhältniss des Mesitylens zu den ihm isomeren Kohlenwasserstoffen habe ich in den einleitenden Worten näher erörtert, und es bleibt mir hier nur noch übrig, die aufgefundenen Thatsachen für die Kenntniss der Constitution des Mesitylens zu verwerthen.

Der graphische Ausdruck für den Benzolkern, wie er in der Eingangsbetrachtung gewählt wurde, erklärt uns nur die,

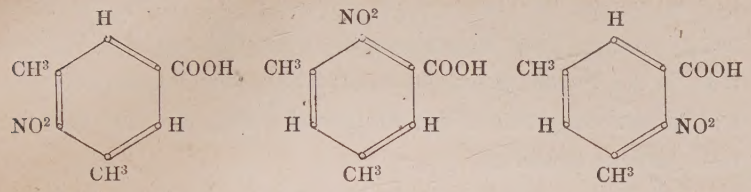
wenn man so sagen darf, gröbern Isomerien unter den Benzolderivaten. Um uns auf bequeme Weise ein Bild der feinern Aehnlichkeiten und Unterschiede zu verschaffen, scheint es am zweckmässigsten, die von Kekulé auf Seite 496 des II. Bandes seiner „Organischen Chemie“ angegebene Zeichnung, und zwar noch etwas mehr vereinfacht, anzunehmen.



Wenn wir nun, und hierzu haben uns die einleitenden Betrachtungen geführt, uns im Mesitylen die Wasserstoff- und Methylatome symmetrisch um diesen Kern gelagert denken, so werden wir stets zu identischen Verbindungen geführt, welches der drei Wasserstoff- oder der drei Methylatome uns wir auch abwechselnd durch dasselbe Element oder Radical ersetzt denken. Wir werden deshalb nie isomere Mesitylensäuren, isomere Nitromesitylene, Brommesitylene u. s. w. antreffen.

Anders, wenn wir in einem monocarboxylirten Mesitylen (Mesitylensäure) ein Wasserstoffatom z. B. durch die Gruppe NO^2 ersetzen. Denn es kommt dann vor allen Dingen in Betracht, welches der drei Wasserstoffatome substituirt wird, ob nämlich eins der beiden dem Carboxyl nächstliegenden, oder das davon entfernter liegende, durch ein Methyl- und ein Wasserstoffatom von ihm getrennte. Und für den Fall, dass eins der nächstliegenden Wasserstoffatome substituirt wird, ist dennoch immer die Möglichkeit zweier isomerer Verbindungen gegeben. Denn der Gedanke lässt sich nicht als unberechtigt zurückweisen, dass das durch zwei Affinitäten des Kohlenstoffs an das

Carboxyl gebundene Wasserstoffatom enger an dasselbe gefesselt sei als das nur durch eine Affinität an den mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoff befestigte. Wir hätten in diesem Falle also für das Mesitylen, in welchem ein Methyl durch Carboxyl und ein Wasserstoff durch NO^2 ersetzt ist, drei Isomeriefälle:



Keine einzige Thatsache hat uns bisjetzt berechtigt, die Ersetzung eines ganz bestimmten Wasserstoffatoms in der Mesitylensäure durch einwerthige Elemente oder Radicale als wahrscheinlich anzunehmen, und wir konnten deshalb am Beispiele des Mesitylens nicht der Lösung der Frage näher kommen, ob das Carboxyl die NO^2-Gruppe anziehe und ihr den Eintritt in den Benzolkern durch Lockerung der umliegenden Wasserstoffatome erleichtere, oder ob das Umgekehrte der Fall. Ich glaube, dass durch die Resultate meiner Untersuchung es wahrscheinlich gemacht wird, dass die zwei dem Carboxyl benachbarten Wasserstoffatome geeigneter sind, sich vertreten zu lassen, als das antipodisch befindliche. Denn ich kann mir die Existenz der beiden durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mesitylensäure erhaltenen isomeren Nitromesitylensäuren nur dadurch erklären, dass ich annehme, dasjenige Wasserstoffatom werde am meisten aus seiner Verbindung gelockert und für Austausch geneigt gemacht, welches am engsten mit dem Carboxyl verbunden ist. Denn man wird aus dem vorher Entwickelten zugeben müssen, dass, im Falle die Gruppe NO^2 bei der Substitution zwischen zwei Wasserstoffatomen schwankt, es wahrscheinlicher ist, die zwei in ihrer Stellung zum Carboxyl viel ähnlicheren, und, wenn man so sagen darf, beinahe gleichberech-

tigten Wasserstoffatome als der Wahl unterworfen anzusehen. Die nächste Wahl, die NO^2 zu treffen hat, schwankt nur noch zwischen den zwei dem Carboxyl zunächst liegenden Wasserstoffatomen, und da es das Carboxyl zu lieben scheint, wird es sich wahrscheinlich an den Kohlenstoff lagern, der am engsten mit COOH verbunden ist. — Die Bildung der isomeren Nitromesitylensäure lässt sich allerdings dann nur aus Zufälligkeiten, z. B. in der Stärke der angewandten Salpetersäure, in der jedesmal verschieden grossen Temperaturerhöhung, und aus vielleicht noch andern erklären.

Ich bin natürlich weit davon entfernt, das hier Entwickelte als den einzig möglichen Weg zur Erklärung dieses neuen Isomeriefalles aufzustellen. Es gibt vielleicht viel einfachere Mittel, um ungezwungener, und dabei klarer die Verhältnisse verständlich zu machen; — vielleicht auch liegen die Gründe viel entfernter und sind viel subtiler, als ich es ahne. Wenn ich trotzdem wagte, mit meinen Ansichten hervorzutreten, so geschah es einestheils deswegen, weil ein jeder Mensch unwillkürlich nach einer Erklärung einer noch nicht vorher beobachteten Erscheinung sich gedrängt fühlt, und weil ich der Eitelkeit, einer selbstaufgefundenen Thatsache eine selbsterdachte Erklärung zu geben, nicht widerstehen konnte, und sie für verzeihlich hielt; — andern- und grösstentheils aber in der bescheidenen Hoffnung, es möge den Meistern in unserer Wissenschaft, denen dieser schwache Versuch zu Gesicht kommt, gefallen, diesen Fall von Isomerie ihrer Aufmerksamkeit zu würdigen.

Kurz zusammengefasst ist also das Resultat an Facten folgendes:

1) Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mesitylensäure werden zwei isomere Nitromesitylensäuren erhalten.
2) Die eine dieser Säuren, und zwar die bei weitem reichlicher

sich bildende, ist identisch mit der von Fittig als Nebenproduct bei der Oxydation des Mesitylens erhaltenen Säure, von der es jetzt bewiesen ist, dass sie keine Paranitromesitylensäure ist, d. h. keine durch Oxydation von Nitromesitylen entstandene Säure.

3) Das Nitromesitylen scheint sich durch Chromsäure nicht zu Paranitromesitylensäure oxydiren zu lassen.